

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-319634

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl. H01M 2/16  
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-110899 (71)Applicant : CELGARD INC  
(22)Date of filing : 10.04.2001 (72)Inventor : ZHANG ZHANGMING

(30)Priority  
Priority number : 2000 546266 Priority date : 10.04.2000 Priority country : US

## (54) SEPARATOR FOR HIGH ENERGY CHARGING LITHIUM BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a high energy lithium charging battery capable of preventing a short circuit caused by the growth of dendritic crystals from an anode.

SOLUTION: The separator for the high energy lithium charging battery comprises at least one ceramic composite layer 22 containing a mixture of inorganic particles 28 in a matrix material 26 and formed so as to at least hinder growth of the dendritic crystals and to prevent the electrical short circuit, and at least one finely porous polymer layer 24 formed so as to hinder an ion current between the anode and a cathode.

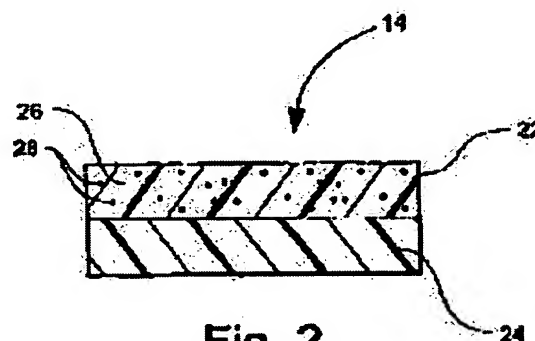


Fig. 2

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-319634  
(P2001-319634A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl.

H 0 1 M 2/16  
10/40

識別記号

F 1

H 0 1 M 2/16  
10/40

テーマコード(参考)

L 5 H 0 2 1  
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-110899(P2001-110899)

(22) 出願日 平成13年4月10日(2001. 4. 10)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 5 4 6 2 6 6

(32) 優先日 平成12年4月10日(2000. 4. 10)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 500108987

セルガード, インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国ノースカロライナ州28273,  
シャーロット, サウス・レイクス・ドライ  
ヴ 13800

(72) 発明者 ツェンミン・ツァン

アメリカ合衆国ノースカロライナ州28270,  
シャーロット, レディ・キャンディス・レ  
イン 10314

(74) 代理人 100099623

弁理士 奥山 尚一 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高エネルギー充電型リチウム電池用セパレーター

(57) 【要約】

【課題】 アノードからの樹枝状結晶成長による短絡を防止した高エネルギー充電型リチウム電池のためのセパレーターを提供する。

【解決手段】 マトリックス材料26中の無機粒子28の混合物を含み、少なくとも樹枝状結晶成長を阻止し、電氣的短絡を防止するように構成されている少なくとも一つのセラミック複合層22と、アノードとカソードの間のイオン流を阻止するように構成されている少なくとも一つのポリマー微細多孔性層24とを含む高エネルギー充電型リチウム電池用セパレーターを提供する。

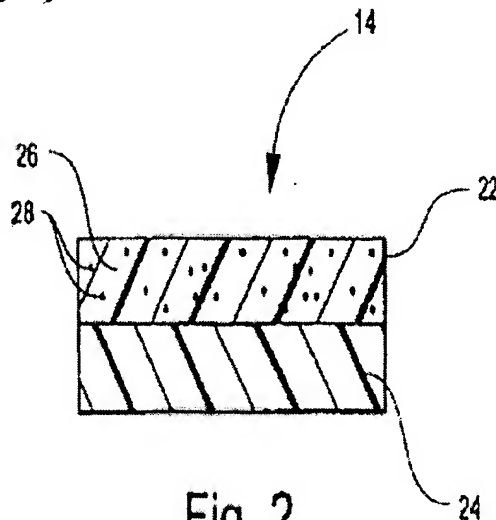


Fig. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マトリックス材料中に無機粒子の混合物を含み、少なくとも樹枝状結晶成長を阻止し、電気的短絡を防止するように構成されている少なくとも一つのセラミック複合層と、アノードとカソードの間のイオン流を阻止するように構成されている少なくとも一つのポリマー微細多孔性層とを含む高エネルギー充電型リチウム電池用セパレーター。

【請求項 2】 上記混合物が、20重量%から95重量%の間の上記無機粒子と、5重量%から80重量%の間の上記マトリックス材料とを含む請求項 1に記載のセパレーター。

【請求項 3】 上記無機粒子が、 $\text{SiO}_2$ と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と、 $\text{CaCO}_3$ と、 $\text{TiO}_2$ と、 $\text{SiS}_2$ と、 $\text{SiPO}_4$ などと、これらの混合物とからなる群から選ばれる請求項 1に記載のセパレーター。

【請求項 4】 上記マトリックス材料が、ポリエチレンオキサライドと、ポリビニリデンフルオライドと、ポリテトラフルオロエチレンと、ポリウレタンと、ポリアクリロニトリルと、ポリメチルメタクリレートと、ポリテトラエチレングリコールジアクリレートと、これらの共重合体と、これらの混合物とからなる群から選ばれる請求項 1に記載のセパレーター。

【請求項 5】 上記ポリマー微細多孔性層が、ポリオレフィン系膜である請求項 1に記載のセパレーター。

【請求項 6】 上記ポリオレフィン系膜が、ポリエチレン膜である請求項 6に記載のセパレーター。

【請求項 7】 少なくとも一つのセラミック複合層またはコーティングであって、該層またはコーティングが、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{SiPO}_4$ など、これらの混合物から選ばれる20~95重量%の無機粒子の混合物と、ポリエチレンオキサライド、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、これらの共重合体、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる5~80重量%のマトリックス材料とを含む少なくとも一つのセラミック複合層またはコーティングと、20~80%の範囲の多孔率、0.02から2 $\mu\text{m}$ の範囲の平均空孔サイズおよび15から150秒の範囲のガーレー数を有する、少なくとも一つのポリオレフィン系微細多孔性層とを含む高エネルギー充電型リチウム電池用のセパレーター。

【請求項 8】 上記無機粒子が、0.001から24 $\mu\text{m}$ の範囲の平均粒子サイズを有する請求項 7に記載のセパレーター。

【請求項 9】 上記無機粒子が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 7に記載のセパレーター。

【請求項 10】 上記マトリックス材料が、ポリビニリ

デンフルオライドおよび/またはポリエチレンオキサライドと、これらの共重合体と、これらの混合物とからなる群から選ばれる請求項 7に記載のセパレーター。

【請求項 11】 リチウム金属またはリチウム合金、またはリチウム金属および/またはリチウム合金およびもう一つの材料の混合物を含むアノードと、カソードと、

上記アノードと上記カソードの間に配設された請求項 1~10のいずれかに記載のセパレーターと、上記セパレーターを介して上記アノードと上記カソードとをイオンにより連絡する電解質とを含む高エネルギー充電型リチウム電池。

【請求項 12】 少なくとも一つのセラミック複合層またはコーティングであって、該層またはコーティングが、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{SiPO}_4$ など、これらの混合物から選ばれる20~95重量%の無機粒子の混合物と、ポリエチレンオキサライド、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、これらの共重合体およびこれらの混合物からなる群から選ばれる5~80重量%のマトリックス材料とを含む、該層またはコーティングが少なくとも樹枝状結晶成長を阻止し電気的短絡を防止するように構成されている、少なくとも一つのセラミック複合層またはコーティングと、20~80%の範囲の多孔率、0.02から2 $\mu\text{m}$ の範囲の平均空孔サイズ、および15から150秒の範囲のガーレー数を有し、アノードとカソードの間のイオン流を阻止するように構成されている少なくとも一つのポリオレフィン系微細多孔性層とを含むエネルギー貯蔵系用セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 高エネルギー充電型リチウム電池用のセパレーターおよび高エネルギー充電型リチウム電池が本明細書において開示される。

【0002】

【従来の技術】 高エネルギー充電型リチウム電池は、少なくとも372ミリアンペア・時間/グラム (mAh/g) エネルギー密度のアノードを有する。このようなアノードは、例えば、リチウム金属と、リチウム合金（例えばリチウムアルミニウム）と、リチウム金属もしくはリチウム合金、および炭素、ニッケル、銅等の材料の混合物とを含む。このようなアノードは、リチウムインターカレーション化合物またはリチウム挿入化合物のみのアノードを除く。

【0003】 リチウム金属電池またはリチウム合金電池は、困難な安全性の問題があるため、一次セルとして以外の商業的利用はうまくできていない。

【0004】 前出のアノードの使用と関連する困難は、繰り返しの充電-放電サイクルの後に生じるリチウム樹

枝状結晶（デンドライト）成長から主として派生する。

（樹枝状結晶成長は、いかなるリチウム電池についても潜在的な問題であるが、上述の高エネルギーアノードにおける問題の深刻さは、当業界で公知であるように他のリチウムアノード（例えば、他の純粋な炭素インターカレーションアノード）における問題よりも大きい問題である）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】リチウム樹枝状結晶が成長し、セパレーターに侵入する場合には、電池の内部短絡が起きる（アノードとカソードの間の直接的な接触はいずれも「電気的な短絡」と呼ばれ、樹枝状結晶により起こされる接触は、電気的な短絡のタイプである）。極めて小さい樹枝状結晶により引き起こされる一部の短絡（すなわち、ソフトな短絡）は、電池のサイクル効率を低下させるだけである。他の短絡は、結果として、リチウム充電型電池にとって、深刻な安全な問題であるリチウム電池の熱的暴走を生じさせることもある。

【0006】このようなアノードからの樹枝状結晶成長をコントロールできないことが問題として残り、これらのアノードを持つセル、特に液体有機電解質セルの商品化を制約している。

【0007】従って高エネルギー充電型リチウム電池を改善するニーズが存在する。

【0008】本発明は、高エネルギー充電型リチウム電池用のセパレーターおよび対応する電池を指向する。

【0009】

【課題を解決するための手段】このセパレーターは、少なくとも一つのセラミック複合層および少なくとも一つのポリマーの微細多孔性層を含む。このセラミック複合層は、無機粒子とマトリックス材料の混合物を含む。このセラミック複合層は、少なくとも樹枝状結晶成長を阻止し、電気的短絡を防止するように構成されている。このポリマー層は、熱的暴走の場合に少なくともアノードとカソードの間のイオン流を阻止するように構成されている。

【0010】本発明を例示する目的で、図面において、本発明の好適な態様を示される。しかしながら、本発明は、示されている明確な構造および明確な装置に限定されるものでないことは理解されるべきである。

【0011】

【発明の実施の形態】図を参照すると、図1には、リチウム金属電池（またはセル）10が示されている。同様の番号が同様の要素を示している。リチウム金属セル10は、リチウム金属アノード12と、カソード14と、アノード12とカソード14の間に配設されたセパレーター16を含み、これらはすべて缶20の内にパッケージされる。図示されているセル10は、円筒形セルまたは「ジェリーロール」セルであるが、本発明はこれに限られない。他の構造、例えば、角柱セル、ボタンセルま

たはポリマーセルも含まれる。加えて、電解質は示されていない。この電解質は、液体（有機あるいは無機）またはゲル（またはポリマー）であってよい。便宜上、本発明は、液体有機電解質を持つ円筒形セルについて記述されているが、それに限定されず、他のセルタイプ（例えば、エネルギー貯蔵システム（系）、複合セルおよびキャパシター）および構成においても使用される。

【0012】アノード12は、372mAh/g以上、好ましくは700mAh/g以上、最も好ましくは1000mAh/g以上のエネルギー容量を有するべきである。アノード12は、リチウム金属またはリチウム合金（例えばリチウムアルミニウム合金）、またはリチウム金属および/またはリチウム合金と炭素（例えばコークス、グラファイト）、ニッケル、銅等の材料の混合物とから構成される。アノード12は、リチウムを含有するインターカレーション化合物またはリチウムを含有する挿入化合物からだけでは製造されない。

【0013】カソード14は、アノードと適合性のある、いかなるカソードでもよく、インターカレーション化合物、挿入化合物または電気化学活性ポリマーを含む。好適なインターカレーション材料は、例えば、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、および $\text{CuCl}_2$ を含む。好適なポリマーは、例えば、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリンおよびポリチオペン（polythiophene）を含む。

【0014】この電解質は、液体またはゲル（またはポリマー）であってよい。典型的には、この電解質は主として塩と媒体からなる（例えば、液体電解質においては、媒体は溶剤と呼ばれ、ゲル電解質においては、媒体はポリマーマトリックスであってよい）。この塩はリチウム塩であってよい。このリチウム塩は、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、および $\text{LiClO}_4$ 、BETTER電解質（3M Corp. (Minneapolis MN) から市販されている）およびこれらの組み合わせを含む。溶剤は、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、EC/PC、2-MeTHF（2-メチルテトラヒドロフラン）/EC/PC、EC/DMC（ジメチルカーボネート）、EC/DMC（ジメチルエタン）、EC/DEC（ジエチルカーボネート）、EC/EMC（エチルメチルカーボネート）、EC/EMC/DMC/DEC、EC/EMC/DMC/DEC/PE、PC/DMC、およびDMC/PCを含む。ポリマーマトリックスは、例えば、PVDF（ポリビニリデンフルオライド）、PVDF:THF（PVDF:テトラヒドロフラン）、PVDF:CTFE（PVDF:クロロトリフルオロエチレン）、PAN（ポリアクリロニトリル）、およびPEO（ポリエチレンオキシド）を含む。

【0015】図2を参照すると、セパレーター16が示されている。セパレーター16は、セラミック複合層22とポリマー微細多孔性層を含む。セラミック複合層は、少なくとも電気的短絡（例えば、アノードとカソードとの直接的あるいは物理的接触）を防止し、樹枝状結晶成長を阻止するように構成されている。ポリマー微細多孔性層は、熱的暴走時に少なくとも、アノードとカソードとの間のイオン電導（または流れ）を阻止（あるいはシャットダウン）するように構成されている。セパレーター16のセラミック複合層22は、セルが電流を所望する量で発生するようにアノードとカソードとの間のイオン流を与えるのに十分な電導性でなければならない。層22および層24は相互によく接合し、剥離は起こってはならない。層22および層24は、ラミネーション、共押し出しまたはコーティング法により形成される。セラミック複合層22は、コーティングまたは分離した層であってよく、いずれも0.001 $\mu$ mから50 $\mu$ m、好ましくは0.01 $\mu$ mから25 $\mu$ mの範囲の厚さを有する。ポリマー微細多孔性層24は、5 $\mu$ mから50 $\mu$ m、好ましくは12 $\mu$ mから25 $\mu$ mの範囲の厚さを有する好ましくは分離した膜である。セパレーター16の全体の厚さは、5 $\mu$ mから100 $\mu$ mの範囲、好ましくは12 $\mu$ mから50 $\mu$ mの範囲である。

【0016】セラミック複合層22は、全体に分散された無機粒子28を有するマトリックス材料26を含んでなる。セラミック複合層22は、非多孔性である（いくつかの孔が電解質との接触で一度生成する可能性はあるが、層22のイオン電導性は、主にマトリックス材料26と粒子28の選択に依存することを理解すべきである）。層22のマトリックス材料26は、少なくとも機能において、前出のポリマーマトリックス（すなわち電解質の媒体に関する前述のもの）と異なる。すなわち、マトリックス材料26は、樹枝状結晶成長を防止することにより一部電気的短絡を防止するセパレーターのコンポーネントであり、それに対してポリマーマトリックスは、セル内で電流を電導する解離層を入れた媒体に限定される。加えて、マトリックス材料26は、また、前出のポリマーマトリックス（例えば電解質層を保持する）と同じ機能も果たす。マトリックス材料26は、セラミック複合層22の約5〜80重量%を含み、無機粒子28は、層22のほぼ20〜95重量%を形成する。好ましくは、複合層22は30〜75重量%の無機粒子を含む。最も好ましくは、複合層22は40〜60重量%の無機粒子を含む。

【0017】マトリックス材料26は、イオン電導性あるいはイオン非電導性であってよく、リチウムポリマー電池または固体電解質電池での使用に示唆されているいかなるゲル形成性ポリマーも使用される。マトリックス材料26は、例えばポリエチレンオキシド（PEO）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリ

テトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、これらの共重合体、およびこれらの混合物から選ばれる。好ましいマトリックス材料は、PVDFおよび/またはPEO、およびこれらの共重合体である。PVDF共重合体は、PVDF:HFP（ポリビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロピレン）、およびPVDF:CTFE（ポリビニリデンフルオライド：クロロトリフルオロエチレン）を含む。最も好ましいマトリックス材料は、23重量%未満のCTFEを持つPVDF:CTFEと、28重量%未満のHFPを持つPVDF:HFPと、任意のタイプのPEOと、およびこれらの混合物とを含む。

【0018】無機粒子28は、通常、非電導性であると考えられるが、固執はしないが、本発明者らには、これらの粒子は、電解質と接触すると超電導性の表面を発現し、セパレーター16の電導性を改善（抵抗を低下させる）するように思える。無機粒子28は、例えば、二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）、酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、炭酸カルシウム（CaCO<sub>3</sub>）、二酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）、SiS<sub>2</sub>、SiPO<sub>4</sub>など、またはこれらの混合物から選ばれる。好ましい無機粒子は、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびCaCO<sub>3</sub>である。この粒子は、0.001 $\mu$ mから25 $\mu$ mの範囲、最も好ましくは0.01 $\mu$ mから2 $\mu$ mの範囲の平均粒子サイズを有する。

【0019】微細多孔性ポリマー層24は、任意の市販の微細多孔性膜（例えば単層あるいは多層）、例えばCelgard Inc. (Charlotte North Carolina)、Asahi Chemical (Tokyo Japan) および Tonen (Tokyo Japan) により製造されている膜からなる。層24は、20〜80%の範囲、好ましくは28〜60%の範囲の多孔率を有する。層24は、0.02から2 $\mu$ mの範囲、好ましくは0.08から0.5 $\mu$ mの範囲の平均空隙サイズを有する。層24は、15から150秒、好ましくは30から80秒の範囲のガーレー（Gurley）数を有する。（ガーレー数は、31cm（12.2インチ）水柱において、10cm<sup>3</sup>の空気が6.4cm<sup>2</sup>（1平方インチ）の膜を通るのに要する時間を言う）。層24は、好ましくはポリオレフィン系である。好ましいポリオレフィンは、ポリエチレンおよびポリプロピレンを含む。ポリエチレンが最も好ましい。

【0020】前出のセパレーターは、主として高エネルギー充電型リチウム電池での使用に設計されているが、樹枝状結晶成長が問題である他の電池系で使用されてもよい。

【0021】前出を次の非限定的な実施例について更に

例示する。

【0022】

【実施例】 60部の微細粒子の炭酸カルシウム、40部のPVDF:HFP (Kynar 2801) を35℃で3時間、高剪断混合の下で100部のアセトン中に溶解する。この溶液を15 $\mu$ mフィルムにキャストする。室温でアセトンを蒸発した後、複合膜を2層(8 $\mu$ m)のCelgard 2801膜と熱によりラミネートする。得られる複合シャットダウンセパレーターは、PE/複合膜/PEの構造および30 $\mu$ mの厚さを有する。

【0023】 30部の二酸化ケイ素と、30部の炭酸カルシウムと、40部のPVDF:HFP (Kynar 2801) とを35℃で3時間、高剪断混合の下で100

部のアセトン中に溶解する。この溶液をCelgard Inc.製の23 $\mu$ m層のポリエチレン微細多孔性層の上にキャストあるいはコートした。室温でアセトンを蒸発した後、このポリエチレン/複合膜は38 $\mu$ mの厚さを有していた。

【0024】 本発明は、その精神またはその本質的な属性からはずれることなく他の特定の形で実施されてもよく、従って、本発明の範囲を示すものとしては、上述の明細書よりも添付のクレームを参照すべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 リチウム 金属電池の断面図を示す。

【図2】 本発明に係るセパレーターの断面図を示す。

【図1】

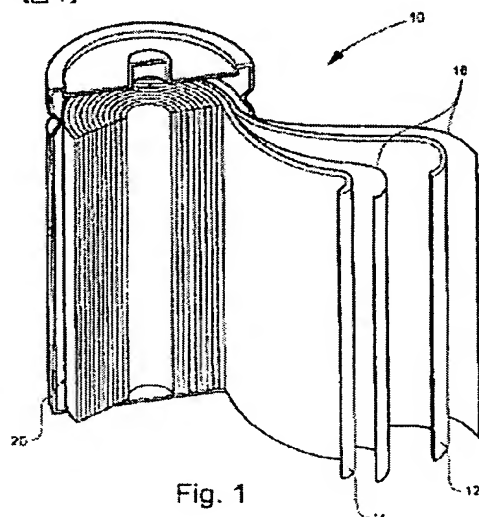


Fig. 1

【図2】

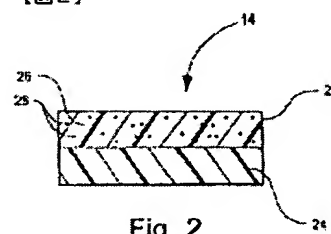


Fig. 2

フロントページの続き

Fターム (参考) 5H021 6B12 CC03 CC04 EE04 EE15  
EE21 EE22 EE23 HH00 HH01  
HH02 HH03  
5H029 AJ12 AK02 AK03 AK05 AK16  
AL06 AL07 AL08 AL12 AM00  
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16  
BJ02 BJ14 CJ22 DJ04 DJ13  
DJ16 EJ05 EJ08 EJ12 EJ14  
HJ00 HJ01 HJ05 HJ09